

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

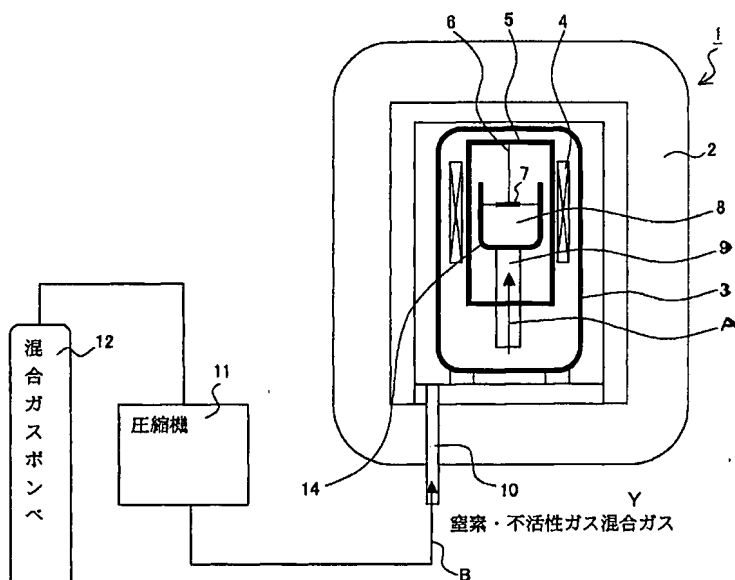
(10) 国際公開番号
WO 2005/095682 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C30B 29/38, 9/10 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006692 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩井 真 (IWAI, Makoto) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 今井 克宏 (IMAI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 今枝 美能留 (IMAEDA, Minoru) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-103093 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP (74) 代理人: 細田 益稔, 外 (HOSODA, Masutoshi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号 赤坂 ツインタワー本館 1 1 F Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL GROWING METHOD AND GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 窒化ガリウム単結晶の育成方法および窒化ガリウム単結晶



12.. MIXED GAS CYLINDER
11.. COMPRESSOR
Y.. MIXED GAS OF NITROGEN AND INERT GAS

(57) Abstract: A method for growing an excellent quality gallium nitride single crystal with an excellent productivity is provided for growing a gallium nitride single crystal by an Na flux method. The gallium nitride single crystal is grown by using a flux (8) including at least metallic sodium. Under an atmosphere composed of a mixed gas B containing nitrogen gas, the gallium nitride single crystal is grown, under a total atmospheric pressure of 300 or more but not more than 2,000, preferably, under a nitrogen partial pressure of 100 or more but not more than 2,000 in the atmosphere, and preferably, at a growing temperature of 1,000°C or higher but not higher than 1,500°C.

(57) 要約: Naフラックス法によって窒化ガリウム単結晶を育成するのに際して、良質の窒化ガリウム単結晶を生産性よく育成可能な方法を提供する。少なくともナトリウム金属を含むフラックス8を使用して窒化ガリウム単結晶を育成する。窒素ガスを含む混合ガスBからなる雰囲気下で、全圧300気圧以

上、2000気圧以下の圧力下で窒化ガリウム単結晶を育成する。好ましく

[続葉有]



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

窒化ガリウム単結晶の育成方法および窒化ガリウム単結晶

発明の属する技術分野

- 5 本発明は、いわゆるNaフラックス法により窒化ガリウム単結晶を育成する方法に関するものである。

背景技術

- 窒化ガリウム薄膜結晶は、優れた青色発光素子として注目を集めており、発光ダイオードにおいて実用化され、光ピックアップ用の青紫色半
10 導体レーザー素子としても期待されている。Naフラックス法によって窒化ガリウム単結晶を育成する方法としては、例えば、「Jpn. J. Appl. Phys.」 Vol.42, (2003) ページ L4-L6 では、窒素のみの雰囲気を使用した場合には雰囲気圧力は50気圧であり、アンモニア40%、窒素60%
15 の混合ガス雰囲気を用いた場合は、全圧は5気圧である。

- また、例えば、特開2002-293696号公報では、窒素とアンモニアの混合ガスを用いて10から100気圧としている。特開2003-292400号公報でも、育成時の雰囲気圧力は100気圧以下であり、実施例では2、3、5MPa（約20気圧、30気圧、50気圧）
20 である。また、いずれの従来技術においても、育成温度はすべて1000℃以下であり、実施例ではすべて850℃以下である。

発明の開示

- しかし、これらの方法では、窒化ガリウム単結晶の生産性が低く、
25 良質な窒化ガリウム単結晶を生産性よく育成する技術が求められている。

本発明の課題は、Naフラックス法によって窒化ガリウム単結晶を育

成するのに際して、良質の窒化ガリウム単結晶を生産性よく育成可能な方法を提供することである。

本発明は、少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成する方法であって、窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全圧300気圧以上、2000気圧以下の圧力下で
5 窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする。

また、本発明は、前記方法によって育成されたことを特徴とする、窒化ガリウム単結晶に係るものである。

本発明者は、従来技術のNaフラックス法に比べて高温高圧を印加可能な装置、例えば熱間等方圧プレス（HIP）装置を用い、全圧を30
10 0気圧以上、2000気圧以下とし、窒素分圧を制御することにより、900℃から1500℃といった従来技術よりも高温の領域で良好な単結晶が得られることを見出し、本発明に至った。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態において使用可能な育成装置1を模式的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明においては、少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成する。このフラックスには、ガリウム原料物質を混合する。ガリウム原料物質としては、ガリウム単体金属、ガリウム合金、ガリウム化合物を適用できるが、ガリウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

25 フラックスには、ナトリウム以外の金属、例えばリチウム、カルシウム、カリウムを含有させることができる。ガリウム原料物質とナトリウム

3

ムなどのフラックス原料物質との使用割合は、適宜であってよいが、一般的には、Na過剰量を用いることが考慮される。もちろん、このことは限定的ではない。

本発明においては、窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全
 5 圧300気圧以上、2000気圧以下の圧力下で窒化ガリウム単結晶を
 育成する。全圧を300気圧以上とすることによって、例えば900℃
 以上の高温領域において、更に好ましくは950℃以上の高温領域にお
 いて、核発生を促進し、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。
 この理由は、定かではないが、高圧ガスの密度が少なくとも金属ナトリ
 10 ウムを含む育成溶液の密度と近くなるため、対流が促進され、育成溶液
 に窒素が効率的に溶解込むためと推測される。また、雰囲気的全圧が2
 000気圧を超えると、高圧ガスの密度と育成溶液の密度がかなり近く
 なるために、育成溶液をるつぼ内に保持することが困難になるために好
 ましくない。このため全圧を2000気圧以下とするが、全圧を150
 15 0気圧以下とすることが更に好ましく、1200気圧以下とすることが
 一層好ましい。

表1

各種材料の密度 (g/cm³)

	金属ナトリウム	窒素	アルゴン
800℃・1気圧	0.75	0.0003	0.0004
927℃・ 300気圧		0.08	0.11
927℃・ 1000気圧		0.21	0.33
927℃・ 2000気圧		0.3 (推定)	0.5 (推定)

本発明においては、育成時雰囲気中の窒素分圧を100気圧以上、2000気圧以下とすることが好ましい。この窒素分圧を100気圧以上とすることによって、例えば1000℃以上の高温領域において、核発生を促進し、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。この観点からは、雰囲気中の窒素分圧を120気圧以上とすることが更に好ましく、200気圧以上とすることが一層好ましく、300気圧以上とすることが最も好ましい。また、窒素分圧は実用的には1000気圧以下とすることが好ましい。

雰囲気中の窒素以外のガスは限定されないが、不活性ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。窒素以外のガスの分圧は、全圧から窒素ガス分圧を除いた値である。

本発明において、窒化ガリウム単結晶の育成温度は、950℃以上が好ましく、1000℃以上とすることが更に好ましく、このような高温領域においても良質な窒化ガリウム単結晶が育成可能である。また、高温での育成が可能なることから、生産性を向上させ得る可能性がある。

窒化ガリウム単結晶の育成温度の上限は特にはないが、育成温度が高すぎると結晶が成長しにくくなるので、1500℃以下とすることが好ましく、この観点からは、1200℃以下とすることが更に好ましい。

本発明における実際の育成手法は特に限定されない。好適な実施形態においては、種結晶を所定位置に固定し、フラックスが収容されたルツボを上方向へと上昇させることにより、フラックスの表面に種結晶を接触させる。高圧状態ではガスの密度が大きくなり、ジャケット上部ほど温度が高くなる。したがって、稼動部を下方に配置し、ルツボを上方向へ移動または回転した方が温度分布やガスの対流を制御しやすく、単結晶の育成に好適であることを見出した。

また、好適な実施形態においては、フラックスを収容したルツボを圧

力容器内に収容し、熱間等方圧プレス装置を用いて高圧下で加熱する。この際には、窒素を含む雰囲気ガスを所定圧力に圧縮し、圧力容器内に供給し、圧力容器内の全圧および窒素分圧を制御する。

- 図1は、本発明の一実施形態において使用可能な窒化ガリウム単結晶の育成装置1を模式的に示す図である。HIP（熱間等方圧プレス）装置の圧力容器2の中にジャケット3を固定し、ジャケット3内にルツボ14を設置する。ルツボ14は、支持棒9上に固定し、矢印Aのように上昇および下降可能とする。ルツボ14の中に、フラックスを構成する少なくともナトリウムおよびガリウムを含む原料を収容する。
- 10 混合ガスポンプ12内には、所定組成の混合ガスが充填されており、この混合ガスを圧縮機11によって圧縮して所定圧力とし、矢印Bのように供給管10から圧力容器2内に供給する。この雰囲気中の窒素は窒素源となり、アルゴンガス等の不活性ガスはナトリウムの蒸発を抑制する。この圧力は、図示しない圧力計によって監視する。
- 15 ルツボ14およびジャケット3の周囲にはヒーター4が設置されており、ルツボ内の育成温度を制御可能となっている。
- ルツボ14の上方には種結晶基板7を支持棒6によってつり下げ、固定する。ルツボ14内に所定の原料を収容し、加熱して熔融させ、フラックス8を生成させる。次いで、ルツボ14を矢印Aのように上方へと
- 20 駆動し、フラックス8の表面に種結晶基板7を接触させ、浸漬する。この状態で、ルツボ14の温度を所定温度に所定時間維持することによって、窒化ガリウム単結晶膜を種結晶7上に形成する。ルツボ14は支持棒9を回転することにより回転させることもできる。次いでルツボ14を下方へと駆動し、種結晶7および窒化ガリウム単結晶を冷却する。
- 25 窒化ガリウム結晶をエピタキシャル成長させるための育成用基板の材質は限定されないが、サファイア、AlNテンプレート、GaNテンプレ

レート、SiC単結晶、MgO単結晶、スピネル ($MgAl_2O_4$)、 $LiAlO_2$ 、 $LiGaO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $NdGaO_3$ 等のペロブスカイト型複合酸化物を例示できる。また組成式 $[A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y][(\overset{5}{Al}_{1-z}Ga_z)_{1-u} \cdot D_u]O_3$ (Aは、希土類元素である；Dは、ニオブおよびタンタルからなる群より選ばれた一種以上の元素である； $y=0.3 \sim 0.98$ ； $x=0 \sim 1$ ； $z=0 \sim 1$ ； $u=0.15 \sim 0.49$ ； $x+z=0.1 \sim 2$) の立方晶系のペロブスカイト構造複合酸化物も使用できる。また、SCAM ($ScAlMgO_4$) も使用できる。またHVP E法などによって作成されたGaN自立基板も
10 用いることができる。

実施例

(実施例1)

図1の装置を使用し、図1を参照しつつ説明した前記手順に従って、
15 種結晶7上に窒化ガリウム単結晶膜を育成した。

具体的には、ヨークフレームタイプのHIP (熱間等方圧プレス) 装置を使用した。この圧力容器2中に、直径100ミリ、高さ120ミリの円筒形のアルミナルツボ14を挿入し、ルツボ14の中に、金属ナトリウム200gと金属ガリウム200gを入れた。窒素濃度が40%(残部アルゴン)の混合ガスをポンペ12から供給し、圧縮機において1200気圧に加圧し、1000℃に加熱した。このときの窒素分圧は480気圧である。1000℃で24時間保持した後、ルツボ14を上昇させ、直径2インチのAlNテンプレート7をフラックス8中に挿入し、さらに100時間保持した。この結果、厚さ約5mm、直径2インチの
25 GaN単結晶が成長した。AlNテンプレートとはAlN単結晶エピタキシャル薄膜をサファイア単結晶基板上に作成したものを言う。このと

きのAlN薄膜の膜厚は1ミクロンとした。金属ナトリウムの蒸発はほとんど見られなかった。

(実施例2)

全圧を300気圧、窒素濃度40% (残部アルゴン) の混合ガスを用いた以外は実施例1と同様に実験を行った。このときの窒素分圧は120気圧である。この結果、厚さ約2.5mm、直径2インチのGaN単結晶が成長した。ごく微量の金属ナトリウムが蒸発したが、育成に影響を与えるほどではなかった。

(実施例3)

育成温度を850℃とした以外は実施例1と同様に実験を行った。るつぼ壁面やAlNテンプレート上に1~3mm程度の大きさのGaN単結晶が多数成長し、大きな単結晶を得ることができなかった。

(実施例4)

金属ガリウム100g、金属ナトリウム100g、金属リチウム0.5gを用い、純窒素ガスを用いて全圧を300気圧となるようにした以外は実施例1と同様に実験を行った。窒素分圧は300気圧である。この結果、厚さ約4mm、直径2インチのGaN単結晶が成長した。ごく微量の金属ナトリウムが蒸発したが、育成に影響を与えるほどではなかった。

20 (実施例5)

窒素濃度50% (残部アルゴン) の混合ガスを用い、育成温度を1200℃にした以外は実施例4と同様に実験を行った。雰囲気的全圧は1200気圧であり、窒素分圧は600気圧である。この結果、厚さ約5mm、直径2インチのGaN単結晶が成長した。ごく微量の金属ナトリウムが蒸発したが、育成に影響を与えるほどではなかった。

(比較例1)

全圧を200気圧、窒素分圧を80気圧とした以外は実施例と同様に実験を行った。AlNテンプレートが溶けてしまい、GaN単結晶を得ることができなかった。また、原料中のNaが一部蒸発し、液高さが変化した。

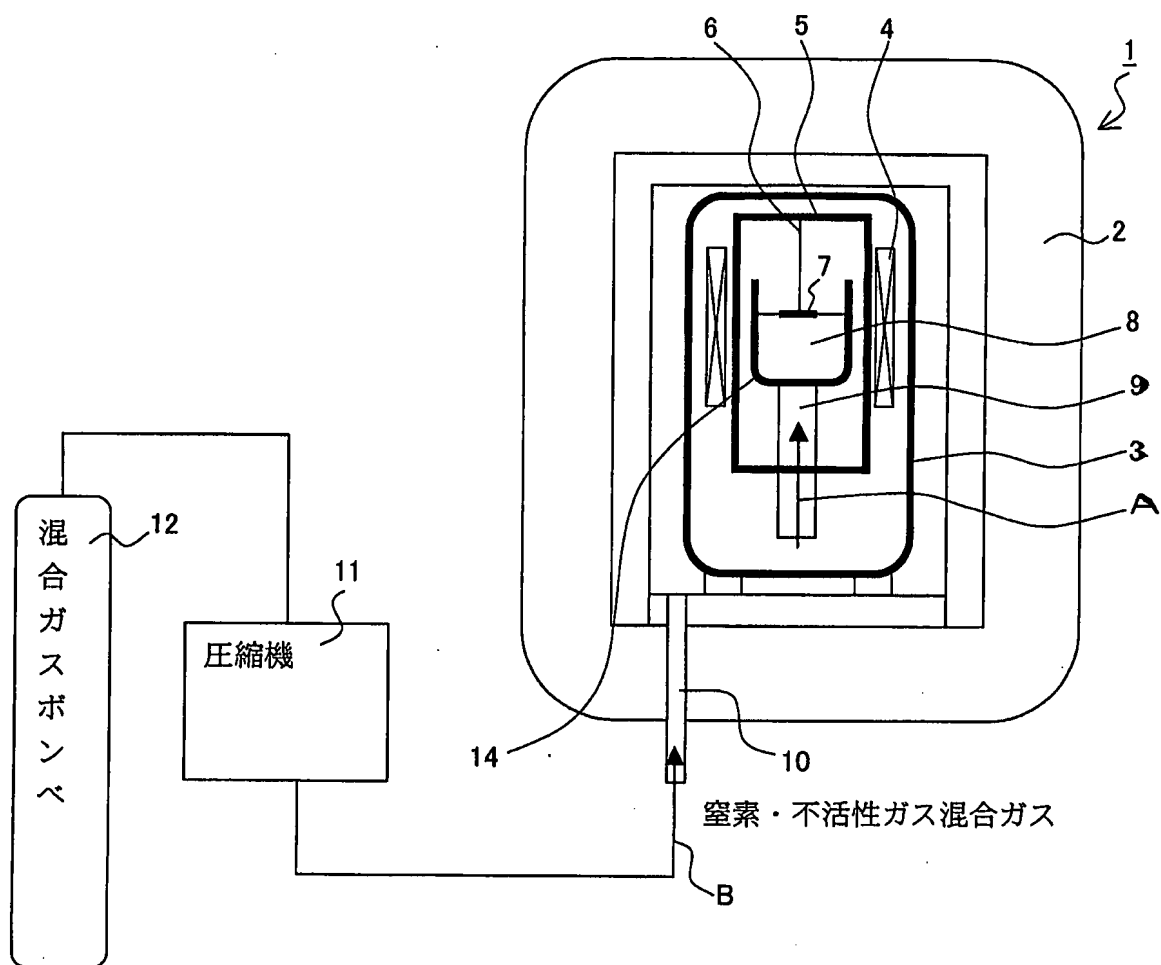
- 5 本発明の特定の実施形態を説明してきたけれども、本発明はこれら特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲の範囲から離れることなく、種々の変更や改変を行いながら実施できる。

請求の範囲

1. 少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成する方法であって、
- 5 窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全圧300気圧以上、2000気圧以下の圧力下で前記窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする、窒化ガリウム単結晶の育成方法。
2. 前記雰囲気中の窒素分圧が100気圧以上、2000気圧以下であることを特徴とする、請求項1記載の方法。
- 10 3. 育成温度が900℃以上、1500℃以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。
4. 育成温度が950℃以上、1200℃以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。
5. 前記フラックスが収容されたルツボを上昇させることにより、
- 15 前記フラックスに種結晶を接触させることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の方法。
6. 熱間等方圧プレス装置を用いて前記窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の方法。
- 20 7. 請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の方法によって育成されたことを特徴とする、窒化ガリウム単結晶。

1/1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B29/38, 9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C30B29/38, 9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/013385 A1 (Osaka Industrial Promotion Organization), 12 February, 2004 (12.02.04), Claim 8 (Family: none)	1-7
A	JP 2005-008444 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2003-511326 A (General Electric Co.), 25 March, 2003 (25.03.03), Full text & WO 2001/024921 A & EP 1230005 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2005 (11.07.05)Date of mailing of the international search report
26 July, 2005 (26.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B29/38, 9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B29/38, 9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2004/013385 A1 (財団法人大阪産業振興機構) 2004. 02. 12 請求項 8、(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-008444 (三菱化学株式会社) 2005. 01. 13 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-511326 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2003. 03. 25、全文 & WO 2001/024921 A & EP 1230005 A1	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

P 特許ファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一特許ファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 07. 2005

国際調査報告の発送日

26. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠博

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

8216